

(四) 混合气体中呋喃浓度的影响

在反应温度为 110°C ，空间速度为 530 左右的条件下，研究混合气体中呋喃浓度对反应结果的影响，得到表 III 中的结果。

表 III 呋喃浓度的影响

呋喃浓度 (克分子) %	空间速度 升(混合 气)体 升(催化 剂)小时	呋喃加 料速度 升(液态 呋喃) 升(催化 剂)小时	呋喃轉 化率 %	四氢呋 喃产率 %	四氢呋喃 收获率 %
9.9	540	0.174	94.5	97.2	91.9
18.3	560	0.343	92.2	93.5	86.2
28.0	505	0.456	70.8	91.2	64.6
31.2	510	0.516	64.2	88.2	56.0

故轉化率和产率都随浓度的降低而增高，然而当浓度低于 18.3% 以下，则影响变弱。

按上列研究结果，作者等认为从呋喃气相常压生产四氢呋喃的最宜条件范围是：反应温度 110°C ，空间流速 450~550，呋喃浓度 18~20%，呋喃的轉化率达 90% 左右，四氢呋喃的产率达 93~95%。在上述研究的条件范围内，反应产物中主要的副产品和高压加氢过程相同，亦是正丁醇，其产率随空间速度的降低和反应温度的上升而增高。

本项研究由杭州化工研究所董康观同志协助完成。

严之光 汪仁

(华东化工学院 中国科学院化学研究所)

1958 年 11 月 25 日

[1] 汪仁、严之光、李世璋，科学通报，1958 年第 14 期，434~435 页。

2] 汪仁、严之光、李世璋，同上，435~437 页。

我国水白云母耐火粘土的发现

我国耐火粘土分布广泛，但无论硬质软质粘土多为高岭石单矿物沉积矿床，而水白云母类型的矿床迄未见到。根据作者的研究，河南焦作耐火粘土含大量的水白云母，特别是硬质粘土有时成为单矿的水白云母粘土岩。

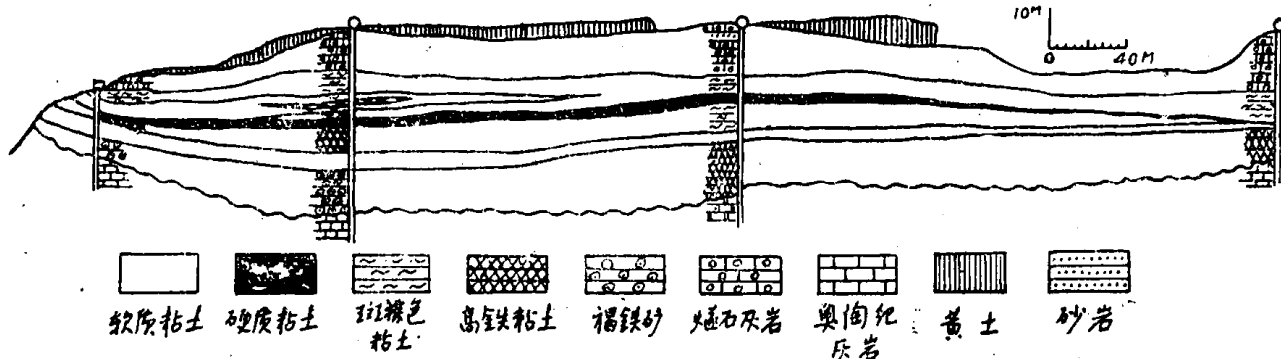
一 矿床地质

在华北地台奥陶纪灰岩的不整合面上普遍发育着耐火粘土和铝土矿，焦作矿区也不例外。但焦作的生成时代和巩县一样，为上石炭纪底部，而其他各地(特别是北部)皆为中石炭纪底部，焦作产铝土矿很少，硬质粘土较多。在矿物和成因等方面更有独特之处。

焦作矿区岩层简单，构造也不很复杂。主要岩石为奥陶纪灰岩，其上为上石炭纪岩层，由 8—9 层煤、6—7 层灰岩或燧石灰岩与砂页岩等组成；其底部即为耐火粘土和铝土矿，以褐铁矿(山西式铁矿)与奥陶纪灰岩相接。岩层全厚 100—130 米。再上为石炭二叠纪山西系，主要为煤层及砂页岩等陆相沉积，厚 120 米左右。再上为二叠纪红色砂岩及砂页岩等陆相沉积，新生代的红土层及礫石层。矿区构造主要受燕山运动影响，产生许多阶梯断层，断层走向近于东西。

焦作矿区以硬质粘土最发育，又可分上下两层，下层常与软质粘土伴生或互变(见矿床剖面图，下层硬质粘土已全部变为软质粘土)。矿层厚度 1.78—2.95 米，最厚可达 8.15 米。软质粘土厚度 1.46—2.40 米；呈大扁豆体产出，最厚可达 4 米。上层硬

焦作软质和硬质耐火粘土矿床剖面图(按勘探队材料改绘——1957 年)



质粘土厚度为 1.14—1.55 米。在两层硬质粘土之间常夹有 2—4 米的斑杂色粘土或粘土砂岩。在硬质粘土之上为斑杂色粘土，或粘土质砂页岩扁豆体。斑杂色粘土系含铁、钙、砂质等杂质的粘土，呈浅灰、黄、红褐色等。层厚一般在 1—1.5 米，成层状分布，

层位稳定。其上的粘土质砂页岩都不稳定，一般厚约 1 米。整个粘土矿层顶板为燧石灰岩，厚 12 米，含大量上石炭纪化石，与粘土矿层成整合连续沉积关系。

在某些情况，整个粘土分层更多，变化也很大。高铝粘土分布很少，一般在上层硬质粘土的底部或互变。

二 焦作耐火粘土的种类

工業价值。高鋁和半軟質粘土則較少。其化学成分如表1, 矿物成分如表2。

焦作耐火粘土以硬質和軟質产量較多, 有显著的

表 1

粘 土	化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼 減	耐火度
硬質粘土	自~到	45.10~ 31.39	53.20~ 40.08	2.06~ 0.81	3.18~ 0.54	1.27~ 0.29	0.76~ 0.16	2.06~ 0.19	0.98~ 0.06	14.00~ 8.44	1770~ 1690
	平 均	38.25	46.39	1.44	1.86	0.78	0.46	1.12	0.52	11.22	
軟質粘土	自~到	40.16~ 32.06	50.86~ 42.05	1.64~ 0.24	2.04~ 0.18	2.60~ 0.18	1.12~ 0.20	3.38~ 0.68	1.06~ 0.08	14.42~ 9.23	>1770~ 1650
	平 均	36.11	46.46	0.94	1.11	1.39	0.66	2.03	0.57	11.82	
高鋁粘土	自~到	41.14~ 76.20	20.68~ 43.66	0.56~ 2.98	2.05~ 3.50	0.29~ 1.16	0.02~ 0.71	0.16~ 0.52	0.08~ 0.24	11.08~ 13.22	>1770~ 1730
	平 均	58.67	31.17	1.77	2.77	0.74	0.36	0.34	0.16	12.15	
半軟質粘土	自~到	32.10~ 46.24	36.20~ 45.20	1.06~ 1.89	2.06~ 1.62	0.98~ 0.15	0.76~ 0.28	2.56~ 0.44	0.84~ 0.08	13.68~ 7.12	1750~ 1710
	平 均	39.17	40.70	1.47	1.84	0.56	0.52	1.50	0.46	10.40	

表 2

粘土	矿物 含量	主 要 成 分				次 要 成 分 (含雜質情况)
		高嶺石	水白云母	水鋁石	三水鋁石	
硬質粘土	40~50%	40%	10%以下	—	—	石英、赤鉄矿、伊利水云母、电气石、鎢英石、有机物、 榍石、金紅石、蛋白石及針鉄矿等。
軟質粘土	30%	50%以上	—	10~20%	—	褐鉄矿、石英、酸性斜長石、伊利水云母、电气石、鎢英 石、榍石、金紅石、方解石、蛋白石及有机物等。
高鋁粘土	10~20%	20%	60%以上	—	—	褐鉄矿、电气石、赤鉄矿、鎢英石、榍石及方解石等。
半軟質粘土	30~40%	20%	10%以下	10%以下	—	伊利水云母(20~30%)、褐鉄矿、石英、長石、电气石、 鎢英石、榍石、有机物及方解石等。

(1) 硬質粘土——致密狀、坚硬, 用鉄錘也不易击碎, 在水中不松散, 間或具稀疏的假鱗狀, 淺灰、深灰、黑色等。有时由水白云母的針狀、片狀微晶構成(图2), 有时由膠体高嶺石組成, 或者为二者的混合物。有时还有水鋁石的粗晶形成假鱗, 夾接其間。

水鋁石單晶可达1毫米; 或为粗粒聚晶, 但其边部均

現參差狀或鋸齒狀(图3), 并不具同心圓構造。有时水鋁石还呈針狀細晶, 星散分布于水白云母和高嶺石膠体的混合物中。整个矿石常呈碎屑構造、致密針狀片狀構造、膠体狀構造, 或微具假鱗狀構造, 显然此种粘土岩系以机械沉积为主的混合沉积。

(2) 軟質粘土——白色或灰白色, 土狀, 似高嶺

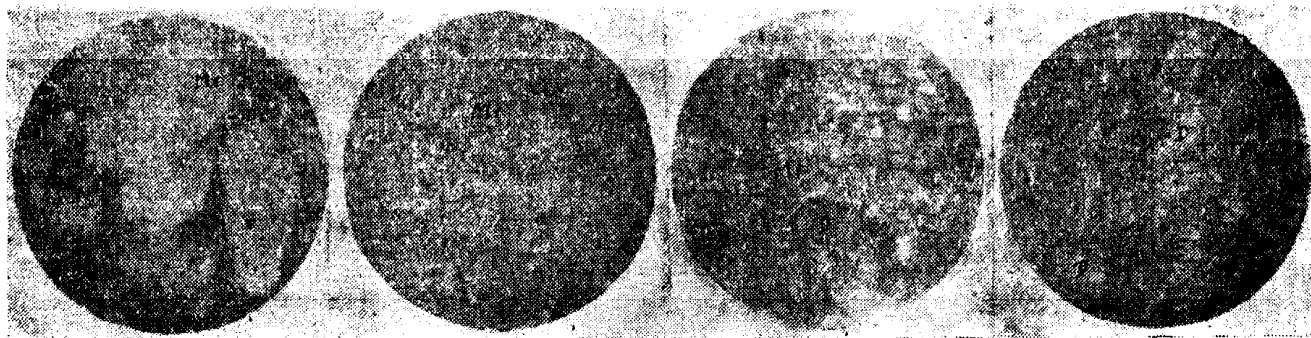


图1 由水白云母 MT 隱晶質集合体組成“砂粒”, 基質由膠体高嶺石 K 組成。正交偏光。×25 (軟質粘土)

图2 絕大部分由針狀水白云母 MT 組成。正交偏光。×60 (硬質粘土)

图3 水鋁石 D 呈假鱗, 大部分基質由水白云母 MT 及膠体高嶺石 K 組成。正交偏光。×40 (硬質粘土)

图4 大部分为碎屑狀水鋁石 D, 少量水白云母 MT 和膠体高嶺石 K 構成基質。正交偏光。×25 (高鋁粘土)

土，細致松軟，染手。在水中易泡散。可塑性一般为1.5—3.0，最大可达3.3。主要矿物为水白云母和膠体高嶺石，还有10—20%的三水鋁矿（較均匀分布于水白云母中）。岩石多呈碎屑狀或“砂狀”結構（图1），即水云母呈微晶集合体構成“砂粒”，膠体高嶺石为膠結物。这种砂粒有时是扁圓的也有菱角狀的。这也說明軟質粘土是以机械沉积为主的混合沉积，并且搬运距离更短。

(3) 高鋁粘土——层位不稳定，分布較少，有时过渡为黑色硬質粘土。質坚硬，致密，微具假鮑狀構造，青灰或黑色，参差狀断口，主要由他形粗粒狀的水鋁石組成，或成集合体。不具同心圓構造，并有流紋狀構造、碎屑狀構造（图4）。其膠結物为水白云母及膠体高嶺石。显然这种高鋁粘土系古风化壳經机械搬运而成的沉积矿床，和巩县鋁土矿有部分相似。但数量上則少得多，并最适于作耐火材料。在成因上和山东等地（尤其是二迭紀鋁土矿）的膠体化学沉积不同。

(4) 半軟質粘土——为硬質和軟質粘土的一种过渡类型，因而和硬質与軟質粘土的性質相差不算很大，但一般层位不稳定，含杂质較多，顏色也有不同，在工業上价值較小。有时其中还含有針狀或紡錘狀的水鋁石細晶，呈單晶星散分布。伊利水云母含的較多，这也是它含杂质較多的一个原因。其成因也是以机械沉积为主的混合沉积。

三 水白云母的研究

水白云母为水云母和高嶺石之間的一种过渡型矿物，1938年为Д. С. 別良金院士在恰索夫——雅尔耐火粘土矿床发现。在我国尚未見到过，現將作者在焦作硬質耐火粘土內发现的水白云母矿物介紹如下：

水白云母在焦作四种耐火粘土內均有。分布不均匀，在硬質粘土內有时形成單矿粘土岩。手标本呈淺灰色，真比重2.6815，参差狀断口，土狀光澤。

(1) 鏡下观察——无色透明，呈片狀，針狀或紡錘狀。粒徑一般在0.01~0.05毫米左右，也有大到

表 4

溫度 矿物	0~100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	1000°	总 共	附 註
伊利水云母	2.10	0.58	0.29	1.84	2.19	0.98	0.23	0.04	0.83	9.98	据格利姆
水白云母(恰索夫-雅尔)	4.30	0.7	0	2.0	3.5	0.5	0	0.4	—	11.4	据別良金
水白云母(焦作)	0.3~3.2*	6.5	0	2.4	3.3	0.3	0	0.3	—	7.0~9.7	

* 在硬質粘土內較少，一般在1%以下；軟質粘土內可达3.0%以上。

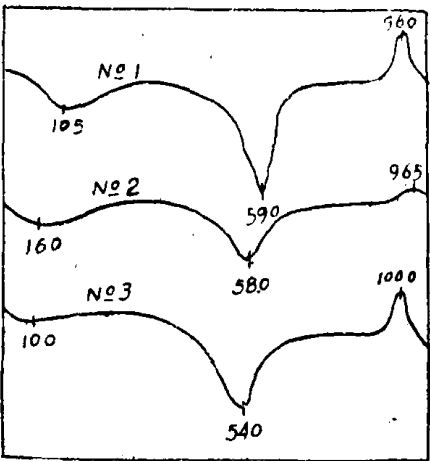
(4) X射綫分析——系用粉末法（相机直徑 53.7mm，FeKX，40KV，8MA，2时30分）（表5）。

0.3毫米以上的。2V=20°±，（-）光性。其折光率比較如表3。

表 3

折光率 矿床	N_g	N_m	N_p	$N_g \sim N_p$	測定者
焦 作	—	1.556~1.565	—	0.020	刘 長 齡
Часов-яр	—	1.555~1.560	—	0.020	Д. С. 別良金
Лешка	1.576	—	1.553	0.023	Д. С. 別良金 В. В. 拉 萍 В. П. 彼得罗夫
Красный суэи	1.571	1.570	1.541	0.025	И. А. 夏門拉依 И. Д. 謝德列茨基

(2) 差热分析——在100~200°C間脫吸附水的小谷不显著，系在成岩作用中排出部分所致。540°C的排出結構水的吸热谷很剧烈，其溫度較高嶺石要低30~40°C。1000°C左右的放热峯由于結晶相变而引起的，当含K₂O量較少时，其峯比較高而銳（見下图）。



差热曲线图

- №1. (布什庫里)水白云母(据 И. И. Гинзбург)
- №2. (恰索夫-雅尔)水白云母(И. И. Гинзбург)
- №3. (焦作)水白云母

(3) 脫水分析——即在加热过程中（自0°~1000°C）矿物重量的損失（表4）；

表 5

恰索夫-雅尔 (Н. И. Горбунов)		焦作水白云母 (分析—刘長齡)	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
9.60	特弱	—	—
7.80	"	—	—
6.70	弱	—	—
5.60	"	—	—
(4.80)	中弱	—	—
4.35	中	4.50	80
4.17	中弱	4.15	70
3.78	特弱	—	—
(3.56)	中弱	3.51	40
3.43	中	—	—
3.26	特强	3.12	100
3.15	特弱	—	—
(2.80)	中	—	—
2.53	强	2.56	70
2.43	特弱	2.44	70
2.32	中	2.30	10
(2.16)	弱	2.14	50
2.06	中	2.10	45
1.97	强	1.88	30
1.79	中强	1.83	60
(1.76)	特弱	—	—
1.71	"	—	—
(1.67)	弱	1.68	20
1.64	强	1.63	50
1.53	中强	—	—
1.48	强	1.49	80
1.40	特弱	1.438	15
1.36	强	1.38	50
1.33	特弱	1.37	50
(1.32)	"	1.30	25
1.29	弱	1.285	25
(1.28)	中强	1.27	30
1.19	中	1.23	30
1.15	"	—	—

(5) 化学分析——焦作水白云母的 $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ 比值在 2~3 之間, $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ 比值約在 6—7 之間 (表 6)。这和苏联所产水白云母相似。

表 6

产地 化学成分	(焦作) 水白云母		(恰索夫-雅尔) 水白云母		莫克列里斯克水白云母
	自 ~ 到	平均	自 ~ 到	平均	
SiO_2	60.18 ~ 45.15	52.67	52.62 ~ 49.34	50.98	63.80
Al_2O_3	28.26 ~ 34.50	31.38	29.48 ~ 34.18	31.83	22.36
TiO_2	1.39 ~ 1.20	1.30	1.00 ~ 0.88	0.94	1.36
Fe_2O_3	0.89 ~ 0.162	0.53	1.14 ~ 1.04	1.09	1.11
MgO	0.33 ~ 0.06	0.20	0.46 ~ 0.29	0.38	0.54
CaO	0.07 ~ 0.02	0.05	0.55 ~ 0.50	0.53	0.35
Na_2O	0.31 ~ 0.12	0.22	0.42 ~ 0.60	0.51	0.34
K_2O	2.06 ~ 0.76	1.41	2.87 ~ 2.46	2.67	1.64
SO_3	0.12 ~ 0.01	0.07	0.20 ~ 0.17	0.10	—
H_2O^+	6.49 ~ 9.05	7.76	8.43 ~ 19.64	9.54	7.72
H_2O^-	2.12 ~ 0.30	1.21	3.12 ~ 0	1.56	1.72
总 量	101.82 ~ 101.33	101.57	100.29 ~ 100.10	100.20	100.64

刘 長 齡

(河北地质勘探公司岩石矿物研究室)

1958年8月23日

[1] И. И. Тинзбург: Минералы древней коры выво-

四 三水铝矿在软质粘土内的发现

焦作粘土内是否有三水铝矿存在, 我們曾花了很多时间才能确定。因为在薄片内三水铝矿很象水白云母, 但二者光性不同。我們在所有能测光性的晶体中所测的光性都是(一)光性。又在几百个试样化验结果内灼减一般不超过 14%。因而确定焦作粘土内主要成分为水白云母。但在软质粘土和半软质粘土大批差热分析曲线内几乎都在 300°C 左右有一小吸热谷, 并在同一标本内化验氧化铁不及 1% 或 0.5%, 因而不是褐铁矿而是三水铝矿所致 (并经 X 射线及其热处理后的验证)。

在华北地台铝土矿和耐火粘土内迄未见到三水铝矿。因而在焦作软质粘土内三水铝矿的发现, 具有很大的意义。以“大地构造为铝土矿一水型和三水型的唯一决定因素”的学说, 从焦作矿区的情况来看, 已站不住脚。显然由于介质的酸性和硷性、反应速度等不同。我們可以确定焦作水铝石铝土矿不是由三水铝矿转变来的, 更不是以胶体化学沉积的方式在现在矿区生成的, 而是机械搬运来的。

我国耐火粘土内第一次发现三水铝矿, 因而增添了我国一个新的粘土类型。由于三水铝矿一般在 20% 以下作均匀分布, 使水白云母的软质粘土的灼减多在 15% 以内。这对工业价值(耐火材料)没有影响, 反而由于 Al_2O_3 的含量增大, 提高了粘土的耐火度。

目前焦作等地开展从粘土中“土法炼铝”, 此种粘土又为最理想的原料。

тривания Урала (Москва), 1951.

[2] Ф. В. Пухров: Коллоиды в земной коре, 1955.

[3] 华北地质勘探公司第二勘探队: 焦作耐火粘土勘探总结报告, 1954 (内部资料)。